

P-ジオキサン～水混合溶媒中における テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドの解離定数

堀 田 紀 好^{*}・加 納 源 太 郎^{**}・壺 田 矩 孝^{***}

Dissociation Constant of Tetra-n-butyl-ammonium Bromides in p-Dioxane～Water Mixtures

Kiyoshi HORITA, Gentaro KANO, Noritaka TUBOTA

(Received March 25, 1968)

Electrical conductivities of tetra-n-butyl-ammonium bromides have been measured in p-dioxane～water mixtures. The results were evaluated using the Shedlovsky-method. The dissociation constants of tetra-n-butyl-ammonium bromides drawn from this method were 5.15×10^{-3} , 1.37×10^{-2} , and 2.90×10^{-1} in molar ratios of 1:2, 1:4, and 1:8 of p-dioxane～water mixtures, respectively. It was recognized from these results that tetra-n-butyl-ammonium bromides in water are strong electrolytes but the dissociation constant of this salt in the binary mixtures diminishes with increasing mole fraction of p-dioxane because of the ionic association. On the other hand, it seemed that in the binary solvent systems having larger mole fraction of water they obey Walden's law but the degree of departure from that law has been yielded in the case of smaller mole fraction of water.

1 緒 言

2成分混合溶媒中における電解質の挙動,特に溶媒分子間の相互作用^{1,2)}, 溶媒分子と溶質である電解質との相互作用³⁾, 解離定数の決定⁴⁾などに関して従来多くの研究が報告されている。しかし,個々の系について,その内容をさらに検討する必要があるように思われる。

著者らは2成分混合溶媒中における電解質の挙動,特にその溶存状態に関する知見を得ることを目的とし,今回は溶媒としてその誘電率が混合組成により著しく変化するp-ジオキサン～水系を,電解質としては球状で対称性のよいイオン種をもつテトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドを選び溶液の密度,粘度,電気伝導度などの測定を行ない,主として Shedlovskyの解析法による解離定数の算出について検討した結果

を報告する。

2 実 験

2.1 試料およびその調製

p-ジオキサン:市販特級品に粒状水酸化カリウムを加え,数日間放置後さらに金属ナトリウムを加え,使用前に分留した。

水:イオン交換樹脂を通した水をさらに蒸留したものを使用した。なお,空気中の二酸化炭素の影響を防ぐため曹達石灰管をとりつけ保存した。

塩化カリウム:市販一級品を2回再結晶させたものを使用した。

テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド:市販特級品をそのまま使用した。

試料の調製:p-ジオキサン～水混合溶媒は1:16,

* 講師 ** 教授 *** 学生 (現大日本文具KK)

1:8, 1:4, 1:2, 1:1, 2:1, 4:1のモル比にそれぞれ調製し, これらの混合溶媒の密度および粘度の測定に供した。また, テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド溶液は混合溶媒 1:16, 1:8, 1:4, 1:2 のものをを用い各溶液とも $\frac{1}{2}000$ N, $\frac{1}{2}500$ N, $\frac{1}{2}000$ N, $\frac{1}{2}0000$ N の濃度になるようにそれぞれ調製した。

2・2 装 置

電気伝導度測定装置は柳本製作所製, MY-7 型を使用し, セル定数0.3857の白金黒を付したセルを用いた。密度測定は Ostwald 型, 容量 2 ml のピクノメータを, また, 粘度測定は Ostwald 型, 流下時間 345 sec (水, 10ml) の粘度計を使用した。測定はいずれも $25 \pm 0.05^\circ \text{C}$ の恒温水槽中で行なった。

3 実験結果および考察

p-ジオキサン～水混合溶媒中におけるテトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドの電気伝導度の測定にもとづいてその溶存状態を検討することが本研究の主目的であるが, これにさきだって混合溶媒自体の密度および粘度を水のモル分率あるいは重量%を変えて測定した。その結果を表1に示す。ここに, x は混合溶媒中の水のモル分率, w は水の重量%, ρ は密度 (g/ml), η は粘度 (poise) を示す。なお, 誘電率 D の値は文献⁵⁾より引用した。次に, 溶媒相互の加成性を調べるため密度の測定結果から (1) 式により混合溶媒の体積変化 δ を算出した。その結果を混合溶媒の粘度の値とともに図1に示す。図1より δ の値はいずれの混合溶媒の場合も負の値を示し, p-ジオキサンのモル分率が 0.25 付近, すなわち, 粘度が極大となる点で極小となる。

$$\delta = \frac{1}{\rho} - \frac{w_1}{\rho_1} - \frac{w_2}{\rho_2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに

- ρ : 混合溶媒の密度
 w_1 : 混合溶媒中における成分 1 の重量%
 w_2 : 混合溶媒中における成分 2 の重量%
 ρ_1 : 成分 1 の密度
 ρ_2 : 成分 2 の密度

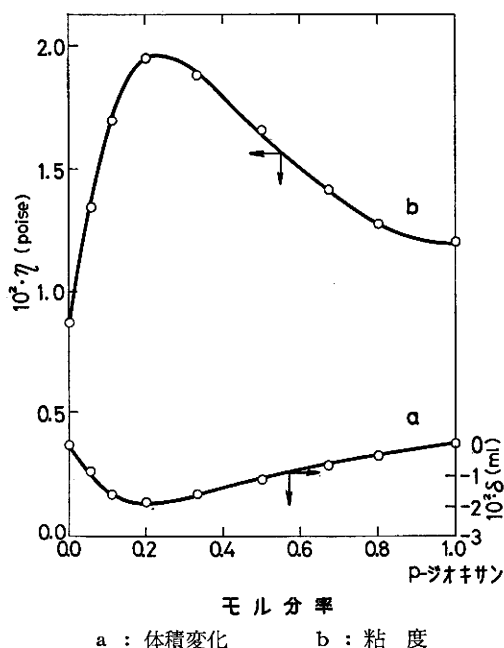


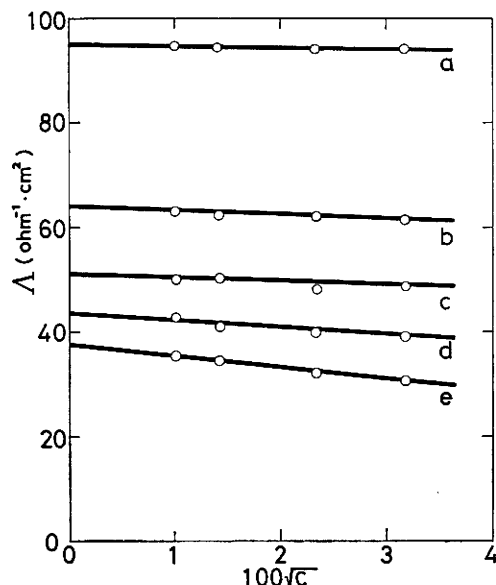
図1 混合溶媒のモル分率と体積変化および粘度との関係

電気伝導度の測定は水のモル分率 $x = 0.67 \sim 1.00$ までの 5 種類の混合溶媒につき, テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドの濃度 $c = (1 \sim 10) \times 10^{-4} \text{mol/l}$ の範囲で測定し, 当量電導度 $A (\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$ と濃度 c との関係を求めた結果を図2に示す。図2より A と \sqrt{c} との間にはほぼ直線関係が認められる。次にこれ

表1 p-ジオキサン～水混合溶媒の性質 (25°C)

x	w	ρ	$\eta \times 10^2$	D
0.00	0.00	1.0297	1.2044	2.2
0.20	4.86	1.0325	1.2816	5.8
0.34	9.28	1.0334	1.4202	9.2
0.50	16.98	1.0341	1.6715	15.2
0.67	29.02	1.0382	1.8990	17.9
0.80	43.80	1.0362	1.9647	43.7
0.89	62.06	1.0285	1.6836	46.3
0.94	76.59	1.0157	1.3380	58.6
1.00	100.00	0.9971	0.8940*	78.5

* Landolt-Börnstein Tabellen, VI, S. 594 (1955)



a : 純水中 b : p-ジオキサン～水のモル比 1:16 c : 同 1:8 d : 同 1:4
e : 同 1:2

図2 混合溶媒中における テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドの当量電導度と濃度との関係

らの電気伝導度の測定結果をもとにして Shedlovsky の解析法により熱力学的解離定数を求めることを試みた。

希薄水溶液の電気伝導度の理論としての Onsager の極限理論によれば完全解離している電解質について、希薄溶液の当量電導度 Λ と無限希釈時の当量電導度 Λ_0 との間に(2)式の関係が成り立つ。

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha^* \Lambda_0 + \beta^*) \sqrt{c} \quad \dots\dots\dots(2)$$

(2)式における α^* および β^* の値は(3)および(4)式で与えられる。

$$\alpha^* = \frac{|z_1 \cdot z_2| e^2}{3 \epsilon k T} \cdot \frac{q}{1 + \sqrt{q}} \cdot \frac{\kappa}{c^{1/2}} \\ = \frac{1.9806 \times 10^6 q |z_1 \cdot z_2|}{(\epsilon T)^{3/2} \cdot (1 + \sqrt{q})} \cdot (\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\beta^* = \frac{F \cdot e}{C \cdot 10^{-8}} \cdot \frac{|z_1| + |z_2|}{6 \pi \eta} \cdot \frac{\kappa}{c^{1/2}} \\ = \frac{29.167 \cdot (|z_1| + |z_2|)}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \cdot (\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

ここに

$$\kappa = \left(\frac{8 \pi N e^2}{1000 \epsilon k T} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{I} = \frac{0.50294 \times 10^{10}}{(\epsilon T)^{1/2}} \sqrt{I} \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$q = \frac{|z_1 \cdot z_2| (\lambda_1^0 + \lambda_2^0)}{(|z_1| + |z_2|) (\lambda_1^0 + \lambda_2^0)} \quad \dots\dots\dots(6)$$

ここに、 λ_1^0 および λ_2^0 は無限希釈におけるイオン1およびイオン2のイオン当量電導度、 I はイオン強度で $I = c/2 (\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2)$ 、 ν_1 および ν_2 は電解質1分子当りのイオン1およびイオン2の数、 z_1 および z_2 はイオンの電荷数、 e は電子の電荷、 C は光速、 F はファラディ定数、 N はアボガドロ数、 ϵ は純溶媒の誘電率、 η は純溶媒の粘度、 k はボルツマン定数である。

この希薄水溶液に対する Onsager の極限理論にもとづき非水溶液に対する当量電導度および解離定数を求める Shedlovsky の方法⁶⁾によれば、不完全解離において陰陽両イオンの濃度が $c_i = \alpha c$ であるときの陰陽両イオンの当量電導度の和を Λ_x とすると(7)式が成立する。

$$\Lambda_x = \Lambda_0 - (\alpha^* \Lambda_0 + \beta^*) \sqrt{c_i} \\ = \Lambda_0 - (\alpha^* \Lambda_0 + \beta^*) (\Lambda_c / \Lambda_x)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_x} \quad \dots\dots\dots(8)$$

一方、解離定数 K は(9)式で与えられる。

$$K = \frac{\alpha^2 f_{\pm}^2}{1 - \alpha} \quad \dots\dots\dots(9)$$

ここで f_{\pm} はイオンの平均活量係数であって Debye-Hückel の理論に従って(10)式より計算できる。

$$-\log f_{\pm}^2 = 2.3026 \cdot \frac{|z_1 \cdot z_2| e^2 \kappa}{\epsilon k T} \\ = \frac{3.6494 \times 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \cdot |z_1 \cdot z_2| \sqrt{I} \quad \dots\dots\dots(10)$$

次に、(7)式および(8)式より(11)式を得る。(11)式における

$$\Lambda = \alpha \Lambda_0 - \alpha S (\alpha^*)^{1/2}, \quad S = \alpha^* \Lambda_0 + \beta^* \quad \dots\dots\dots(11)$$

第2項の α の一乗を Λ/Λ_0 で近似すると(11)式は $\alpha^{1/2}$ についての2次式となる。

$$\alpha - (\Lambda/\Lambda_0)^{1/2} Z \alpha^{1/2} - (\Lambda/\Lambda_0) = 0 \quad \dots\dots\dots(12)$$

ここに、

$$Z \equiv S (\Lambda_c)^{1/2} / \Lambda_0^{3/2} \quad \dots\dots\dots(13)$$

(12)式を α について解くと(14)式を得る。

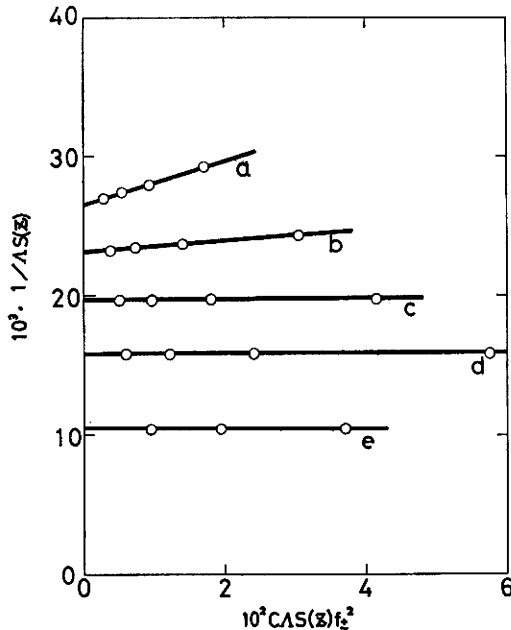
$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0 \left\{ \frac{1}{2} \cdot Z + (1 + \frac{1}{4} \cdot Z^2)^{1/2} \right\}^2 \equiv \Lambda/\Lambda_0 S(Z) \quad \dots\dots\dots(14)$$

(9)と(14)式から(15)式が得られる。

$$\frac{1}{\Lambda S(Z)} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{C \Lambda S(z) f_{\pm}^2}{K \Lambda_0^2} \quad \dots\dots\dots(15)$$

(15)式は $1/\Lambda \cdot S(z)$ を $C \Lambda S(z) f_{\pm}^2$ に対してプロットすると $1/K \Lambda_0^2$ は勾配、 $1/\Lambda_0$ は縦軸との交点として得られる。なお、関数 $S(z)$ については Daggett, H. M., Jr.⁷⁾ の表より求めた。

上記、図2の実験値を Shedlovsky の解析法に従って得られた式(15)にもとづいて計算した結果を表2に、



a : p-ジオキサン～水のモル比 1:2
b : 同 1:4 c : 同 1:8 d : 同 1:16
e : 純水中

図3 混合溶媒中における テトラ-n-ブチル
アンモニウムブロマイドの Shedlovsky
プロット

また, Shedlovsky プロットを図3に示す。図3に示されるごとく, $1/AS(z)$ と $CAS(z)f_{\pm}^2$ の間には直線関係があり, その勾配から 解離定数 K および 会合定数 K_A を, また, 切片から無限希釈における当量電導度 A_0 を求めた。一方, 解離エネルギー $E(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})$ を (16)式より算出し, これらの値を表3にまとめた。

$$E = -RT \ln K \quad \dots\dots\dots (16)$$

表3より p-ジオキサン～水混合溶媒中の水のモル分率 x が大きくなるにつれ, A_0 の値は次第に大きくなる傾向が認められる。これは水のモル分率 x が大きくなるにつれて溶液中の陰陽両イオン, すなわちブロマイドイオンおよびテトラ-n-ブチルアンモニウムイオンの移動度が大きくなっていることを示唆している。そこで A_0 と混合溶媒の粘度 η との関係について考察することを試みた。

いま, 粘度 η の液体中を半径 r の球状イオンが v なる移動速度で運動しているときには, これとつり合う抵抗 R はストークスの法則を適用すると (17)式で与えられる。

$$R = 6\pi\eta rv \quad \dots\dots\dots (17)$$

この液体が単位電場の強さの中におかれた場合, e

を電子の荷電量, z をイオンのイオン価とするとイオンは $z \cdot e$ なる力を受けて泳動速度をもつことになり, 泳動速度が次第に大きくなってくるとこの抵抗力とつり合って一定速度 v_0 で運動するようになる。

$$z \cdot e = R = 6\pi\eta r v_0,$$

$$v_0 = \frac{z \cdot e}{6\pi\eta r} \quad \dots\dots\dots (18)$$

1 g イオンについて考えれば (18) 式は (19) 式のごとくなる。

$$v_0 \cdot zF = \frac{z^2 eF}{6\pi\eta r} \quad \dots\dots\dots (19)$$

(19)式で与えられるのは分子電導度 μ であって, イオンの当量電導度 ℓ は μ/z であるから (20)式のごとくなる。

$$\ell = \frac{zeF}{6\pi\eta r} \quad \dots\dots\dots (20)$$

ここではイオンを球形と仮想し, その大きさは定められた溶液中での大きさであって, ほかの場合の, 例えば異なった溶媒中のそのイオンの大きさは必ずしも一致しないものと推定される。

一方, 塩の無限希釈における当量電導度 A_0 と陽イオンおよび陰イオンの当量電導度 ℓ_K, ℓ_A との間にはコールラウシユの定律から (21)式の関係がある。

$$A_0 = \ell_K + \ell_A \quad \dots\dots\dots (21)$$

(21)式に (20)式の関係を組合せると (22)式を得る。

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{eF}{6\pi\eta} \cdot \left(\frac{zK}{rK} + \frac{zA}{rA} \right) \\ &= \frac{eF}{6\pi\eta} \cdot \frac{z}{r} \quad \dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

ここに z/r は $zK/rK + zA/rA$ に相当する定数である。(22)式を変形すれば (23)式を得る。

$$A_0 \eta = \text{一定} \quad \dots\dots\dots (23)$$

これは電解質が定まれば溶媒が変わっても, また温度が変わっても積 $A_0\eta$ は一定であることを示すものであり, この関係はワルデンの法則として知られている。

(23)式の関係をもるため本実験における A_0 と η の積を算出したところ, 表3に見られるごとく, $x = 0.67$ 以外の混合溶媒中では $A_0\eta = 0.85$ と一定値を得た。このことから, これらの混合溶媒中ではワルデンの法則に従うことが判る。また, $x = 0.67$ の混合溶媒中での $A_0\eta$ の値のずれは電解質であるテトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドによるイオン種のイオン半径が溶媒和のため増大し, (22)式の r の値が変化するためと考えられる。この溶媒和の機構については溶媒中の p-ジオキサン分子がテトラ-n-ブチルアンモニウムイオンのクーロン力の影響を受けて, 椅子型からボート型へ変化して(A)のような錯体構造をとり, このためイオン半径が増大するものと思われる。このような錯体

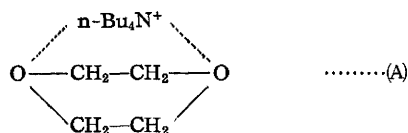
表2 Shedlovsky の解析法による計算

29.02% (H ₂ O)					
$c \times 10^4$	f_{\pm}	$z \times 10^2$	$S(z)$	$CA S(z) f_{\pm}^2 \times 10^8$	$1/AS(z) \times 10^2$
1	0.8985	3.56	1.036	2.976	2.712
2	0.8594	4.96	1.059	5.378	2.746
4	0.8072	6.89	1.071	9.325	2.794
10	0.7127	10.48	1.110	17.433	2.913
43.80% (H ₂ O)					
1	0.9533	1.90	1.019	3.899	2.331
2	0.9347	2.67	1.027	7.438	2.349
4	0.9087	3.74	1.038	13.904	2.376
10	0.8594	5.77	1.059	30.359	2.433
62.06% (H ₂ O)					
1	0.9745	1.31	1.013	4.811	1.973
2	0.9643	1.85	1.019	9.416	1.975
4	0.9500	2.60	1.026	18.265	1.976
10	0.9220	4.08	1.042	42.948	1.979
76.59% (H ₂ O)					
1	0.9820	1.08	1.011	6.181	1.560
2	0.9746	1.52	1.015	12.180	1.560
4	0.9644	2.14	1.022	23.898	1.557
10	0.9443	3.37	1.034	57.342	1.555
100% (H ₂ O)					
1	0.9883	0.86	1.009	9.362	1.043
2	0.9835	1.21	1.012	18.572	1.042
4	0.9770	1.71	1.017	36.740	1.039
10	0.9639	2.69	1.027	89.854	1.034

表3 p-ジオキサン～水混合溶媒中におけるテトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドの定数 (25°C)

x	A_0	$A_0\eta$	K	K_A	E
0.67	37.4	0.711	5.15×10^{-3}	1.94×10^2	3.12×10^8
0.80	43.8	0.859	1.37×10^{-2}	7.27×10	2.54×10^8
0.89	50.6	0.853	2.90×10^{-1}	3.44	0.73×10^8
0.94	63.9	0.855	大	小	—
1.00	95.4	0.853	大	小	—

の生成については Hyne, J. B.⁸⁾ によっても支持されている。



解離定数 K の値は水のモル分率 x が増加するにつれ次第に大きくなる傾向が認められ、これは混合溶媒の誘電率 D の値が x の増加とともに大きくなるため、はじめクーロン力により一部 テトラ-n-ブチルアンモニ

ウムブロマイドイオン対, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ を形成していたものがその結合力を弱められ(24)式の解離が促進されるためと考えられる。



なお、 $x=0.94$ および 1.00 の場合には Shedlovsky プロットが図3に見られるごとく、横軸に平行し、このため解離定数は無限大となることから、 $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ は $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ と Br^- イオンとに完全に解離しているものと推定される。一方、混合溶媒中における解離エネルギーの変化が $3.12 \times 10^8 \sim 0.54 \times 10^8 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ とな

ることから、④式の解離は水の割合が多くなるにつれ容易となり、イオンとしての安定度が増すことが判る。

4 結 言

以上述べたことを要約すると

(1) p-ジオキサン～水混合溶媒中に おける テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド溶液の密度、粘度および電気伝導度を測定し、Shedlovsky の解析法から解離定数を算出した。

(2) テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドは純水中あるいは水のモル分率の大きな混合溶媒中ではほぼ完全解離する強電解質であるが、水のモル分率が小さくなるにつれてイオン会合が起こり解離定数は減少することが認められる。

(3) 水のモル分率の大きい溶媒系ではワルデンの法則に従う。しかし水のモル分率が小さい溶媒系では

従わないことを認めた。これは テトラ-n-ブチルアンモニウムイオンと溶媒分子である p-ジオキサンとの相互作用、特に溶媒和作用により、そのイオン半径が増大するためであると推定される。

文 献

- 1) 外村, 堀田, 日化., 87, 229 (1966)
- 2) G. M. Schwab, G. Glatzer, Z. Elektrochem., 61, 1028 (1957)
- 3) J. B. Hyne, J. Am. Chem. Soc., 85, 304 (1963)
- 4) G. Kortüm, H. Wenck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., 70, 435 (1966)
- 5) F. E. Critchfield, J. A. Gibson, Jr., J. L. Hall, J. Am. Chem. Soc., 75, 1991 (1953)
- 6) 日本化学会編, 「実験化学講座」, (続) 6, 101 丸善 (1965)
- 7) H. M. Daggett, J. Am. Chem. Soc., 73, 4977 (1951)
- 8) P. L. Mercier, C. A. Kral, Proc. Natl. Acad. Sci, U. S., 41, 1033 (1957)

(昭和43年 3月25日受理)